

FEB 24 2005

PATENT-NUMBER: JP358019866A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 58019866 A

TITLE: MANUFACTURE OF CADMIUM ELECTRODE FOR  
SECONDARY BATTERY

PUBN-DATE: February 5, 1983

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
OSHITANI, MASAHIKO  
TAKESHIMA, KENJI  
MATSUMURA, KIICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
YUASA BATTERY CO LTD	N/A

APPL-NO: JP56119472

APPL-DATE: July 29, 1981

INT-CL (IPC): H01M004/26, H01M004/80

US-CL-CURRENT: 429/222

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a cadmium electrode for a secondary battery which has an excellent capacity, left and the like by packing a slurry consisting of an active material and a solvent into a highly porous Ni-plate iron-fiber sintered body, and drying the body packed with the slurry so as to remove the solvent.

CONSTITUTION: A slurry-like active material prepared by kneading an ethylene glycol solvent into mixture consisting of cadmium oxide and cadmium metal is packed into a sintered body, which has a porosity of above 90% and is prepared

by sintering iron fibers with a diameter of 4~100 $\mu$ ; before an Ni plating is performed. Next, the sintered body packed with the active material is subjected to partial drying in a dryer which is provided with an infrared-ray lamp or the like, and subjected to a given press work. Following that, it is dried at above 200°C, which is the boiling point of the solvent, by means of a hot blast dryer or the like so as to remove the solvent completely. By the means mentioned above, the organic solvent is completely removed. Consequently, a cadmium electrode for a secondary battery which has no deteriorations and a good charge efficiency can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
⑪ 公開特許公報 (A) 昭58—19866

⑫ Int. Cl.  
H 01 M 4/26  
4/80

識別記号 庁内整理番号  
2117-5H  
7239-5H

⑬ 公開 昭和58年(1983)2月5日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 二次電池用カドミウム電極の製造法

高槻市城西町 6 番 6 号湯浅電池  
株式会社内

⑮ 特 願 昭56—119472  
⑯ 出 願 昭56(1981)7月29日  
⑰ 発明者 押谷政彦  
高槻市城西町 6 番 6 号湯浅電池  
株式会社内  
⑱ 発明者 竹島健次

⑲ 発明者 松村喜一  
高槻市城西町 6 番 6 号湯浅電池  
株式会社内  
⑳ 出願人 湯浅電池株式会社  
高槻市城西町 6 番 6 号

明細書

1. 発明の名称

二次電池用カドミウム電極の製造法

2. 特許請求の範囲

線径 4~100 μ の鉄繊維を焼結し且つニッケルメッキをほどこした多孔度 90% 以上の焼結体に酸化カドミウムと金属カドミウムをエチレングリコール溶剤によってスラリー状とした活物質を充填した後、溶剤の沸点温度以上の温度で乾燥することを特徴とする二次電池用カドミウム電極の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、密閉型ニッケルカドミウム二次電池用カドミウム電極の製造法に関するもので、線径 4~100 μ の鉄繊維からなる高多孔度のニッケルメッキ鉄繊維焼結体に酸化カドミウムと金属カドミウムをエチレングリコール溶剤によってスラリー状とした活物質を溶剤の沸点温度の 200℃ 以上で、乾燥させ、完全に溶剤を除去したことを特徴とする。

一般に、活物質、電導材、有機溶剤等を導電性基体に塗着乾燥されたペースト式カドミウム電極は、アルカリ電解液中で化成と呼ばれる充放電処理をほどこし、一部カドミウムを残存させた状態で取り出し、水洗、乾燥を行なった後、放電末のニッケル電極並びにセバレータ等と共に電槽に巻込まれ、電解液を注液後封口され、密閉型ニッケルカドミウム電池として製造されている。公知のごとく、一部カドミウムを残存させる目的は、放電時ニッケル極側で電池容量を制限させるためである。もしカドミウムの残存がなく封口時すべて水酸化カドミウムの場合、ニッケル電極に比較し、カドミウム電極の方が利用率が悪いため、カドミウム極側で容量制限をうける。又、ニッケル極側は、充放電サイクルの進行に伴ない容量劣化がほとんどない特性をもっているのに対し、カドミウム極側は徐々に劣化を示す特性を有するため、これを補なうために、カドミウムを残存させるのである。このカドミウム極の劣化は、活物質の電気化学的理論容量の約 60~80% 程度で停止し、

それ以後は極端に劣化が速くなる。すなわち、活性物質の利用率はニッケル極側がほぼ100%近いのに対し、カドミウム極側は60~80%程度であり、この両者の容量の均衡を保たせるために、上記化成処理を行なうのである。この工程は複雑なだけでなく、ペースト式カドミウム極は焼結式カドミウム極と異なり、化成中に発生するガスによって活性物質の脱落がしばしば発生する。そのため粘性の少ない低濃度アルカリ電解液でかつ低電流密度で長時間充電を行ない、発生するガスがすみやかに極板外にのがれるようにするといった処理を用いたりしなければならない。

本発明の方法は、活性物質と有機溶剤からなるスラリーを繊維焼結体に充填後、活性物質以外の不純物である、有機溶剤を完全に除去し、化成処理を行うことなく、ニッケル極、セバレータ等と共に巻き込み、電解液を注液したのち封口することによって密閉型ニッケルーカドミウム電池となる。電解液を注液する工程にいたるまで、アルカリを使用しないために電池にとって有害な炭酸根の混

入がきわめて少ない。炭酸根の混入は電解液の伝導度を減少させるため、電池性能を悪化させる。有機溶剤を化成処理によって、除去するのみでは完全に除去できず、特にエチレンギリコールが電池中に存在すると、正極の充電効率を悪化させるといった欠点があり、完全に除去する必要がある。この点、本発明はこれら種々の点で多くの長所を有するものである。

また鉄繊維焼結体としては繊径4~100μの切削加工鉄繊維を焼結したものが、多孔度が90%と高く、また強度の点でも優れている。

公知のとく今日、金属カドミウムは数μ~十数μの微細な粒子の製造が可能であり、かつ安価で市販されている。また酸化カドミウムは、水もしくはアルカリ電解液と接触すると、 $\text{CdO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cd(OH)}_2$ と水酸化カドミウムに変化し、一方金属カドミウムの $\text{Cd(OH)}_2$ への変化は少ない。

以下本発明の一実施例に基づき説明する。

酸化カドミウム60~80%、金属カドミウム20~40%をよく混合しながらこのものに5~9%

のエチレンギリコールを加えてスラリー状とする。しかる後数十回の前記高多孔度焼結体をこのスラリー液中に連続的に通過させ、浸透させることによって活性物質を充填させる。その後60~80℃に極板表面付近がなるよう調整された赤外線ランプよりなる乾燥機中で部分的に乾燥され、ついでローラープレスによって所定の厚みにされる。厚味調整ローラーを通過した極板は、温度250℃での熱風乾燥機を通りエチレンギリコールは完全に除去される。最後に極板は、希望する電池サイズに見合った寸法に切断される。この負極板と、従来の化成処理によって完全放電されたシンターリング式正極板、並びにポリプロピレン不織布よりなるセバレータ等を用いて自動的に巻きこまれた後、電槽に挿入される。その後、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム中から1種もしくは2種以上のアルカリ性水溶液を注液し封口する。封口後電池は一昼夜放置することによって、電解液との親和性をもたらした後、充放電を行ない完成電池となる。

このように完成されたC型サイズの密閉型ニッケルーカドミウム電池(I)と、従来の化成処理工程によって作成された販売板からなる同一サイズの密閉型ニッケルーカドミウム電池(II)の常温における寿命を調べたところ、図に示すとく、本発明による電池の方が容量、並びに寿命共優れていることが判明した。

以上のごとく、本発明は製造工程が従来法よりも簡単であり、かつ有害なエチレンギリコールが完全除去されているため、容量、寿命等においても優れて特徴をもっており工業的価値ははなはだなものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

図は本発明電池と従来電池の寿命比較特性曲線図である。

(I)…本発明電池 (II)…従来電池

出願人 潟浅電池株式会社

